

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 51/52

G 03 c, 1/08

07

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

12 o, 11

57 b, 1/08

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

**Offenlegungsschrift 2401 159**

Aktenzeichen: P 24 01 159.4

Anmeldetag: 10. Januar 1974

Offenlegungstag: 18. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

16. Januar 1973

③3

Land:

Japan

③1

Aktenzeichen:

7619-73

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Silbercarboxylaten

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara, Kanagawa (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;  
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gemhardt, C., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

⑦2

Als Erfinder benannt:

Ikenoue, Shinpei; Masuda, Takao; Asaka, Saitama (Japan)

DT 2401 159

**PATENTANWÄLTE**

**DR. E. WIEGAND**    **DIPL.-ING. W. NIEMANN**  
**DR. M. KOHLER**    **DIPL.-ING. C. GERNHARDT**  
MÜNCHEN                          HAMBURG

2401159

TELEFON: 55 5476  
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 2,  
MATHILDENSTRASSE 12

10. Januar 1974

W 41 896/74 - Ko/DE.

Fuji Photo Film Co., Ltd.,  
Minami Ashigara-shi, Kanagawa / Japan

# Verfahren zur Herstellung von Silbercarboxylaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silbercarboxylaten, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von feinen Teilchen von Silbercarboxylaten, welche vorteilhafterweise bei der Herstellung von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien verwendet werden können.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Silbercarboxylaten, wobei eine Lösung einer in einem Lösungsmittel, welches die Carbonsäure löst, jedoch das Silbercarboxylat und Silbernitrat praktisch nicht löst und in Wasser schwierig löslich ist, gelöste Carbonsäure mit einer wässrigen Lösung eines alkalilöslichen Silberkomplexes vermischt wird, so daß die Carbonsäure und das Silberion reagieren, wobei die Carbonsäurelösung vorhergehend in Gegenwart einer wässrigen Phase durch Einwirkung von Ultraschallwellen unter Bildung einer Emulsion, welche die Carbonsäure enthält, emulgiert wurde und dann die wässrige Lösung des alkalilöslichen Silberkomplexes zu der Emulsion zugesetzt und hiermit umgesetzt wird.

409829/1112

- 2 -

2401159

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Silbercarboxylaten angegeben, wobei eine Lösung einer in einem Lösungsmittel, welches die Carbonsäure lösen kann, jedoch praktisch das Silbercarboxylat und Silbernitrat nicht löst, und welche schwierig in Wasser löslich ist, gelöste Carbonsäure mit einer wässrigen Lösung eines alkalilöslichen Silberkomplexes vermischt und umgesetzt wird, wobei die Carbonsäurelösung vorhergehend in Gegenwart einer wässrigen Phase durch Einwirkung von Ultraschallwellen unter Bildung einer Emulsion, die die Carbonsäure enthält, emulgiert wird und dann die wässrige Lösung des alkalilöslichen Silberkomplexes zu der Emulsion zugesetzt und hiermit umgesetzt wird. Nach diesem Verfahren werden Silbercarboxylate in Form von feinen Teilchen erhalten, die für die Herstellung von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien äußerst wertvoll sind.

Die Anwendung von Silbercarboxylaten als wärmeentwicklungsfähige photographische Materialien ist bereits beispielsweise in den US-Patentschriften 3 152 904, 3 457 075, 3 589 901 und 3 589 903 angegeben. Diese wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien bestehen im wesentlichen beispielsweise aus einem Silbercarboxylat, wie Silberbehenat, einem lichtempfindlichen Silberhalogenid oder einer Verbindung, welche ein lichtempfindliches Silberhalogenid bei der Umsetzung mit dem Silbercarboxylat bilden kann, und einem reduzierenden Mittel.

Wenn diese wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien bildweise belichtet und dann erhitzt werden, werden Silberbilder aufgrund der Umsetzung des Silbercarboxylates und des reduzierenden Mittels durch die katalytische Wirkung des sensibilisierten Silberhalogenides gebildet.

Zur Herstellung von Silbercarboxylaten, die als derartige wärmeentwicklungsfähige photographische Materialien geeignet sind, ist ein Verfahren in der US-Patentschrift

409829/1112

2401159

- 3 -

3 458 544 angegeben, wonach eine in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel gelöste Lösung einer Carbonsäure mit einer wässrigen Lösung eines alkalilöslichen Silberkomplexes unter Bildung von feinen Silbercarboxylatteilchen vermischt wird.

Falls die vorstehend geschilderten wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien mit den gemäß diesem Verfahren hergestellten Silbercarboxylaten hergestellt werden, können Bilder nach der Belichtung und Wärmeentwicklung erhalten werden, jedoch ist der Wert von  $D_{max}$ /aufgezogener Silbergehalt niedrig und es tritt eine Neigung zur Schleierbildung auf. Die Anwendung dieser Silbercarboxylate ist in diesem Gesichtspunkt deshalb mangelhaft.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in der Herstellung feiner Teilchen von Silbercarboxylaten, insbesondere feinen Teilchen von Silbercarboxylaten, die vorteilhaft als ausgezeichnete Materialien für wärmeentwicklungsfähige photographische Materialien in der vorstehenden Weise verwendet werden können. Die erhaltenen photographischen Materialien, welche feine Silbercarboxylatteilchen gemäß der Erfindung umfassen, geben Bilder von hoher Dichte, selbst wenn ein niedriger Silbergehalt angewandt wird, und weiterhin ist das Auftreten von Schleier nach der Wärmeentwicklung des Materials äußerst niedrig.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einem neuen Verfahren zur Herstellung feiner Teilchen von Silbercarboxylaten, wobei eine in einem Lösungsmittel, welches die Carbonsäure löst, jedoch praktisch das Silbercarboxylat und Silbernitrat nicht löst und welches schwierig in Wasser löslich ist, gelösten Carbonsäure mit einer wässrigen Lösung eines alkalilöslichen Silberkomplexes vermischt wird, so daß die Carbonsäure und das Silberion reagieren, wobei die Carbonsäurelösung vorhergehend in Gegenwart einer wässrigen Phase durch Einwirkung von Ultraschallwellen unter

409829/1112

Bildung einer die Carbonsäure enthaltenden Emulsion emulgiert wird und dann die wässrige Lösung des alkalilöslichen Silberkomplexes zu dieser Emulsion zugefügt wird und hiermit umgesetzt wird.

Nach umfangreichen Untersuchungen wurde im Rahmen der Erfindung festgestellt, daß feine Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,02 Mikron bis 10 Mikron, vorzugsweise 0,1 Mikron bis 0,5 Mikron von Silbercarboxylaten, welche die vorstehenden Aufgaben der Erfindung erfüllen, unter Anwendung des folgenden Verfahrens hergestellt werden können: Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung von feinen Teilchen von Silbercarboxylaten, beispielsweise in der vorstehend abgehandelten US-Patentschrift 3 458 544, wird eine Ölphase, worin die Carbonsäure gelöst ist, in Gegenwart einer wässrigen Phase durch Einwirkung von Ultraschallwellen unter Bildung einer die Carbonsäure enthaltenden Emulsion emulgiert und dann wird die wässrige Lösung des alkalilöslichen Silberkomplexes mit der Emulsion umgesetzt. Die auf diese Weise hergestellten feinen Silbercarboxylatteilchen können vorteilhaft als Materialien bei der Herstellung von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien eingesetzt werden, d.h., falls die feinen Carboxylatteilchen für diese photographischen Materialien verwendet werden, ist der Wert von  $D_{max}$ /aufgezogener Silbergehalt äußerst hoch und weiterhin ist das Auftreten von Schleier nach der Wärmeentwicklung dieser photographischen Materialien äußerst niedrig. Dies sind charakteristische Vorteile der entsprechend dem neuen und verbesserten Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Silbercarboxylate.

Gemäß der Erfindung ist die die Carbonsäure enthaltende Emulsion eine Öl-in-Wasser-Emulsion.

2401159

- 5 -

Ganz allgemein sind verschiedene Verfahren zur Emulgierung bekannt. "Emulgierung" bedeutet allgemein jenen halbstabilen Zustand, wo eine Flüssigkeit in einer weiteren Flüssigkeit in Form von zahlreichen Tröpfchen dispergiert ist. Zur Einstellung des Durchmessers der Tröpfchen auf einen gewünschten Durchmesser werden allgemein zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Ein Verfahren besteht in dem sogenannten "Kondensationsverfahren", wobei die Ausgangskerne von äußerst kleinen Durchmessern zu Tröpfchen der gewünschten Größe aufwachsen und das andere Verfahren ist das sogenannte "Dispersionsverfahren", wo Tröpfchen von großer Größe zu Tröpfchen von kleiner Größe gebrochen werden. Im allgemeinen wird eine Emulgierung unter Anwendung des letzteren Dispersionsverfahrens industriell angewandt. Für diese Emulgierung unter Anwendung des Dispersionsverfahrens sind verschiedene Verfahren allgemein bekannt, bei denen ein Schüttler, ein Mischer, eine Kolloidmühle, ein Homogenisator oder Ultraschallwellen verwendet werden. Von diesen Verfahren werden sämtliche Emulgierv Verfahren außer den Verfahren, wo Ultraschallwellen eingesetzt werden, im allgemeinen unter Anwendung eines oberflächenaktiven Mittels zur Emulgierung durchgeführt. Hingegen hat das Ultraschallwellen-Emulgierverfahren die Eigenschaft, daß eine konzentrierte und gut dispergierte Emulsion ohne Anwendung irgendwelcher oberflächenaktiver Mittel hergestellt werden kann (Emulsion Science von P. Sherman, Academic Press (1968), japanische Übersetzung durch Sasaki, Hanai und Arai bei Asakura Publishing Co., 1970, Seite 4-10 und 44-56).

Bei der Herstellung von Silbercarboxylaten, die zur Herstellung von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien verwendet werden sollen, wird das Fehlen anderer Substanzen am stärksten bevorzugt. Die Ursache liegt darin,

409829/1112

- 6 -

2401159

daß die Eigenschaften von photographischen Materialien häufig aufgrund der im allgemeinen in den zur Herstellung dieser photographischen Materialien eingesetzten Rohmaterialien markant verschlechtert wird, wie es den Fachleuten geläufig ist.

Falls beispielsweise die nach dem Verfahren der US-Patentschrift 3 458 544, Spalte 3, Zeile 6-18 hergestellten Silbercarboxylate, wo kationische oberflächenaktive Mittel, insbesondere solche mit einem Halogenion, oder anionische oberflächenaktive Mittel zur Emulgierung eingesetzt werden, als Rohmaterialien für wärmeentwicklungsfähige photographische Materialien verwendet werden, tritt häufig Schleier bei der Wärmeentwicklung auf und ein Bild mit einem ausreichend hohen Wert von  $D_{max}$ /aufgezogener Silbergehalt kann nicht erhalten werden.

Falls hingegen die anderen, unter Anwendung von Ultraschallwellen ohne irgendwelche oberflächenaktive Mittel zur Emulgierung hergestellten Carboxylate als Rohmaterialien für die wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien verwendet werden, tritt kaum Schleier bei der Wärmeentwicklung auf und Bilder mit einem hohen Wert von  $D_{max}$ /aufgezogener Silbergehalt können erhalten werden.

Die Frequenz der erfindungsgemäß einsetzbaren Ultraschallwellen liegt vorzugsweise im Bereich von 10 KHz bis 10 MHz, stärker bevorzugt im Bereich von 15 KHz bis 500 KHz. Ultraschallwellen von niedriger Frequenz sind zur Emulgierung geeignet, jedoch fallen diejenigen mit einer zu niedrigen Frequenz in den Bereich der hörbaren Schallwellen. Starke Schallwellen von niedriger Frequenz verursachen physische Störungen der Menschen, wodurch die untere Grenze der Frequenz begrenzt wird. Falls hingegen die Frequenz zu hoch ist, wird die Wirksamkeit zur Emulgierung verringert.

409829/1112

2401159

- 7 -

Die Energie der Ultraschallwellen, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, liegt im Bereich von 0,05 bis  $10^4 \text{ W/cm}^2$ , vorzugsweise 0,1 bis  $10^3 \text{ W/cm}^2$ . Falls die Energie zu niedrig ist, ist die Wirksamkeit der Emulgierung schlecht und hierdurch wird die untere Grenze der Energie begrenzt. Je höher hingegen die Energie der Ultraschallwellen wird, desto teurer sind die Kosten der verwendeten Apparatur. Die obere Grenze der Energie wird deshalb lediglich vom Gesichtspunkt der wirtschaftlichen Gründe begrenzt.

Falls eine Carbonsäurelösung mit Ultraschallwellen in Gegenwart einer wässrigen Phase behandelt wird, wird diese Carbonsäurelösung nach etwa einigen Minuten emulgiert. Der allgemein angewandte Zeitbereich zur Erzielung der Emulgierung liegt zwischen etwa 30 Sekunden und 60 Minuten, allgemeiner 3 Minuten bis 30 Minuten.

Für die Aufgaben der Erfindung kann ein Ultraschall-oszillator von jeder beliebigen Art verwendet werden und hierzu gehören Oszillatoren, welche durch Ausnützung des piezoelektrischen Effektes betätigt werden, Oszillatoren, die durch Ausnützung der Magnetrestriktionseffekte betätigt werden, oder Flüssigkeit ausstoßende Oszillatoren, die durch Ausnützung eines Flüssigkeitsrohres betätigt werden.

Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Carbonsäuren sind solche, deren Silbersalze gegen Licht relativ stabil sind. Erläuternde Beispiele von geeigneten Carbonsäuren sind beispielsweise langkettige aliphatische Carbonsäuren mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen bis zu etwa 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure und dergleichen.

Als Lösungsmittel wird für die Silbercarboxylate ein Lösungsmittel verwendet, welches die Carbonsäure lösen kann, jedoch praktisch das Silbercarboxylat und Silbernitrat nicht löst und welches in Wasser schwierig löslich ist. Bei-

409829/1112



spielsweise sind geeignete Lösungsmittel Ester von Alkoholen, beispielsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Phenolen, beispielsweise mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit Phosphorsäure, Phthalsäure oder Carbonsäuren, beispielsweise mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, welche bei Raumtemperatur, etwa 20 bis 30°C, flüssig sind und außerdem sind auch aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen brauchbar.

Typische Beispiele sind die folgenden: Tricresylphosphat, Tributylphosphat, Monoctyldibutylphosphat, Dimethylphthalat, Dioctylphthalat, Dimethoxyäthylphthalat, Amylacetat, Isoamylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, Äthylacetat, 2-Äthylbutylacetat, Butylacetat, Propylacetat, Dioctylsebacat, Dibutylsebacat, Diäthylsebacat, Diäthylsuccinat, Äthylformiat, Propylformiat, Butylformiat, Amylformiat, Äthylvalerat, Diäthyltetrat, Methylbutyrat, Äthylbutyrat, Butylbutyrat, Isoamylbutyrat, Toluol, Xylol und ähnliche Materialien.

Der bevorzugte alkalilösliche Silberkomplex besteht aus einem Silber-Ammoniak-Komplex. Weiterhin können auch andere alkalilösliche Silberkomplexe mit einem größeren Löslichkeitsprodukt als demjenigen der herzustellenden gewünschten Silbercarboxylate, beispielsweise Silberamin-komplexe, wie der Silber-Ammoniak-Komplex von Methylamin oder Äthylamin, gleichfalls verwendet werden. Der pH-Wert der wässrigen Silberkomplexlösung beträgt vorzugsweise 5 oder mehr, beispielsweise pH 5 bis 14, vorzugsweise 9 bis 12. Falls der pH-Wert der Lösung niedriger als 5 ist, ist die Ausbeute an erhaltenem Silbercarboxylat schlecht. Die geeignete Konzentration liegt zwischen etwa 0,01 n bis 6 n, vorzugsweise 0,1 n bis 4 n.

Als wässrige Phase zur Emulgierung der Ölphase, worin die Carbonsäure gelöst ist, wird im allgemeinen destilliertes Wasser verwendet und außerdem kann auch eine wässrige

409829/1112

2401159

- 9 -

Lösung von Salpetersäure, Perchlorsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder einer ähnlichen Säure gleichfalls verwendet werden. Die geeignete Konzentration der verwendeten Carbonsäure liegt im Bereich von etwa 0,2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, wobei das Molarverhältnis von Silberkomplex zu Carbonsäure im Bereich von etwa 0,3:1 bis 1:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 0,9:1 liegt. Der pH-Wert der wässrigen Phase beträgt vorzugsweise 9 oder weniger, beispielsweise 0 bis etwa 8, vorzugsweise 1 bis 6. (Falls der pH-Wert der wässrigen Phase zu hoch bei der Bildung der Silbercarboxylate ist, sind die erhaltenen Carboxylatprodukte insofern mangelhaft, als leicht eine Neigung zur Schleierbildung in den wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien, die mit diesen Carboxylatprodukten hergestellt wurden, während der Wärmeentwicklung auftritt). Die Reaktionstemperatur kann frei gewählt werden. Falls jedoch eine zu hohe Reaktionstemperatur angewandt wird, siedet leicht das Lösungsmittel, was nachteilig ist. Im allgemeinen ist die geeignete Reaktionstemperatur etwa -10°C bis 80°C, vorzugsweise 0°C bis 60°C. Die Lösungskonzentration, Rührbedingungen, Mischgeschwindigkeiten und dergleichen können in gewünschter Weise variiert werden. Das Verhältnis von wässriger Phase zu der die Carbonsäure enthaltenden Ölphase liegt günstigerweise im Bereich von etwa 1:3 bis 10:1 (auf das Volumen bezogen), stärker bevorzugt im Bereich von etwa 1:1 bis 4:1 (auf das Volumen bezogen).

Die Herstellung der organischen Silbersalze umfaßt vorzugsweise die folgenden Stufen:

(1) Die Carbonsäure wird in dem vorstehend geschilderten Lösungsmittel gelöst.

(2) Die erhaltene Lösung wird mit Ultraschallwellen in Gegenwart einer wässrigen Phase behandelt.

(3) Die wässrige Silberkomplexlösung wird mit der in der vorstehenden Stufe (2) behandelten Lösung vermischt.

409829/1112

2401159

- 10 -

(Diese Vermischung kann gleichzeitig mit der Behandlung mit Ultraschallwellen ausgeführt werden, falls gewünscht).

(4) Der Niederschlag des Silbercarboxylates wird abgetrennt. (Zu dieser Trennung kann jedes übliche Verfahren angewandt werden, beispielsweise Dekantierung, Filtrierung, Zentrifugierung und dergleichen).

(5) Die wasserlöslichen Rückstände (beispielsweise Silbernitrat, Salpetersäure und dergleichen) werden mit Wasser ausgewaschen.

(6) Die auf diese Weise gewaschenen Niederschläge werden weiterhin mit einem Lösungsmittel gewaschen, welches eine homogene Phase mit dem Lösungsmittel der Carbonensäure bilden kann und die Carbonsäure lösen kann, beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, Propanol und dergleichen.

Die mit den auf diese Weise hergestellten feinen Silbercarboxylatkristallen hergestellten wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien sind solche, die die folgenden Elemente (1), (2), (3) und (4) auf einem Träger aufweisen: (1) feine Kristalle des Silbercarboxylates, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, (2) eine katalytische Menge eines lichtempfindlichen Silberhalogenides oder einer Verbindung, welche ein lichtempfindliches Silberhalogenid nach der Reaktion mit einem Silbercarboxylat bilden kann, (3) als Reduziermittel eine Verbindung, welche das Silbercarboxylat unter Bildung von Silberbildern reduzieren kann, wenn sie in Gegenwart von sensibilisiertem Silberhalogenid erhitzt wird, und (4) einen Binder, wie er beispielsweise in der US-Patentschrift 3 589 903 angegeben ist. Die wärmeentwicklungsfähige lichtempfindliche Schicht kann weiterhin die folgenden Zusätze enthalten: Schwärzungsmittel zur weiteren Dunkelung des erhaltenen Bildes entsprechend den US-Patentschriften 3 080 254 und 3 107 174, beispielsweise Mercaptoverbindung,

409829/1112

2401159

- 11 -

Azolithione und Phthalazinone, Entwicklungsbeschleuniger, beispielsweise Carbonsäuren oder Verbindungen, die nach der Erhitzung einen basischen Charakter entwickeln, beispielsweise Oxalsäure-Aminsalze, anorganische Hydroxide, reduzierende Mittel wie photolytische reduzierende Mittel, beispielsweise Verbindungen, welche die Photolyse von Ascorbinsäureester beschleunigen können, falls der Ester verwendet wird, z.B. ein Diphenyldiketon, sowie spektrale Sensibilisierfarbstoffe zur Erzielung von Empfindlichkeit und zur Sensibilisierung für Licht von langer Wellenlänge, beispielsweise Merocyaninfarbstoffe, Rhodacyaninfarbstoffe, saure Farbstoffe und Cyaninfarbstoffe, die Thiohydantoinkerne oder Rhodaninkerne enthalten, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 3 457 075 und 3 761 279 angegeben sind.

Es wurde bei wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien, beispielsweise den in den japanischen Patentveröffentlichungen 22185/70, 41865/71 und 4924/68 und den US-Patentschriften 3 589 901 und 3 589 903 angegebenen, festgestellt, daß, falls die feinen Silbercarboxylatteilchen gemäß der Erfindung als organische Silbersalze verwendet werden, der Wert von  $D_{\max}$ /aufgezogener Silbergehalt ansteigt und bei der Entwicklung kaum ein Schleier aufgrund von Wärme auftritt.

Die Erhöhung des Wertes von  $D_{\max}$ /aufgezogener Silbergehalt bedeutet, daß eine kleinere Menge an Silbersalz zur Ausbildung von Bildern der gleichen Dichte erforderlich ist und daß infolgedessen sich eine Verringerung der Herstellungskosten hieraus ergibt. Die Abnahme des Auftretens von Schleier beim Erhitzen während der Wärmeentwicklung bedeutet, daß die Entwicklungszeit stark verlängert werden kann, mit dem Ergebnis, daß irgendeine unzureichende Belichtung leicht durch Verlängerung der Wärmeentwicklungs-

409829/1112

2401159

- 12 -

zeit vervollständigt werden kann, was einen weiteren Vorteil darstellt. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß ein Hintergrund mit einer stärker zu bevorzugenden Weißheit erhalten werden kann. Diese Vorteile sind äußerst signifikant bei der Herstellung und bei dem Gebrauch der wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien, d.h. unter Anwendung der vorliegenden Erfindung kann eine äußerst bemerkenswerte Verbesserung erhalten werden.

Nachfolgend wird die Erfindung im einzelnen anhand der folgenden Beispiele erläutert. Falls nichts anderes angegeben ist, sind sämtliche Teile, Prozentsätze, Verhältnisse und dergleichen auf das Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1

3,4 g Behensäure wurden in 100 ml Tricresylphosphat bei 60°C gelöst und die erhaltene Lösung auf 45°C gebracht. 100 ml destilliertes Wasser von 45°C wurden zugesetzt und die erhaltene Lösung an Ultraschallwellen von 20 KHz und 45 W während 10 Minuten in einer Ultraschallapparatur (UR-150P, Produkt der Tominaga Manufacturing Co.) zur Herstellung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ausgesetzt.

Dann wurde wässriges Ammoniak zu etwa 80 ml der wässrigen Lösung, welche 1,7 g Silbernitrat enthielt, zur Bildung des Silber-Ammonium-Komplexes zugesetzt und Wasser hierzu zugegeben, um die gesamte wässrige Lösung auf 100 ml, eingestellt auf 45°C, zu bringen, welche dann zu der in der vorhergehenden Stufe erhaltenen Emulsion unter Rühren zugesetzt wurde. Das Silbersalz wurde abfiltriert und dann wurden 400 ml destilliertes Wasser zur Wäsche zugesetzt. Diese Wäsche wurde dreimal wiederholt und dann wurden 400 ml Methanol zur weiteren Wäsche zugegeben.

409829/1112

- 13 -

2401159

Schließlich wurde das gebildete Silberbehenat durch Zentrifugation abgetrennt, wobei 3,7 g Silberbehenat erhalten wurden. Dieses Material wird als "Silberbehenat A" bezeichnet.

Weiterhin wurde eine weitere Probe von Silberbehenat in völlig der gleichen Weise wie bei dem vorstehend geschilderten Verfahren mit der einzigen Ausnahme hergestellt, daß das Gemisch kräftig mit einer Rührgeschwindigkeit von etwa 800 Umdrehungen/Min. anstelle der Behandlung mit Ultraschallwellen gerührt wurde. Dabei wurden 3,8 g Silberbehenat erhalten, welche mit "Silberbehenat B" bezeichnet werden.

Dann wurden zwei Arten von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Massen, wie in der folgenden Tabelle I angegeben, unter Anwendung der Silberbehenate A und B hergestellt und jede dieser Massen auf einen Polyäthylenterephthalatfilmträger zur Herstellung von zwei Arten von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien aufgetragen.

Tabelle I

Polymerdispersion des Silbersalzes <sup>+</sup>	40 ml
Lösung von 0,9 g Zinkbromid, 0,1 g Zinkjodid und 0,2 g Quecksilberbromid, gelöst in 20 ml Methanol	1,2 ml
Acetonlösung mit einem Gehalt von 0,02 Gew.-% Benzoxazoliliden-thiohydantoin als Sensibilisierfarbstoff	1 ml
2,2'-Methylenbis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) (Lösung mit 25 Gew.-% in Methylcellosolve)	8 ml
MethylcellosolveLösung mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Phthaladinon	8 ml

409829/1112

2401159

- 14 -

<sup>+</sup>Herstellung der Silbersalzpolymerdispersion: 5 g des Silbersalzes wurden zu 40 ml einer Lösung in Isopropylalkohol mit einem Gehalt von 4 g Polyvinylbutyral zugesetzt und das Gemisch in einer Kugelmühle während 4 Stunden zur Bildung der Dispersion behandelt.

Das auf diese Weise hergestellte photographische Material wurde unter Anwendung einer Wolframlampe durch ein transparentes Negativoriginal mit Graduierungen beleuchtet und dann auf 120°C während 10 Sekunden erhitzt, wodurch ein positives Bild mit Graduierungen gebildet wurde. Die erhaltenen Werte von  $D_{\max}$  sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt. Außerdem wurde die erforderliche Erhitzungszeit, bis das Auftreten eines Schleiers einer Dichte von 0,08 auftrat, bei jeder dieser beiden Arten von photographischen Materialien bestimmt, wenn sie auf 120°C erhitzt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle II enthalten.

Tabelle II

	<u>Silberbehenat A</u>	<u>Silberbehenat B</u>
Aufgezogener Silbergehalt	1,1 g/m <sup>2</sup>	1,3 g/m <sup>2</sup>
$D_{\max}$	1,4	0,6
Zeit bis zum Auftreten eines Schleiers einer Dichte von 0,08	50 Sekunden	22 Sekunden

Wie sich aus den Werten der vorstehenden Tabelle II ergibt, ist der Wert von  $D_{\max}$ /aufgezogener Silbergehalt größer und das Auftreten von Schleier wird unterdrückt, wenn das Silberbehenat A verwendet wird.

409829/1112

2401159

- 15 -

Beispiel 2

11 g Laurinsäure wurden in 100 ml Isoamylacetat bei 60°C gelöst und die erhaltene Lösung auf 20°C gebracht. 100 ml destilliertes Wasser von 20°C wurden zugesetzt und die erhaltene Lösung an Ultraschallwellen von 20 KHz und 45 W während 10 Minuten in einer Ultraschallapparatur (UR-150P der Tominaga Manufacturing Co.) zur Herstellung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ausgesetzt.

Dann wurden 8,5 g Silbernitrat in etwa 80 ml destilliertem Wasser gelöst und wässriges Ammoniak dann zur Bildung eines Silber-Ammoniumkomplexes zugesetzt und anschließend wurde destilliertes Wasser zu einem Gesamtvolumen von 100 ml der wässrigen Lösung, eingestellt auf 20°C, zugefügt, welche dann zu der in der vorstehenden Stufe erhaltenen Emulsion unter Rühren zugesetzt wurde.

Das Silbersalz wurde abfiltriert und dann wurden 400 ml destilliertes Wasser hierzu zur Wäsche zugegeben. Diese Wäsche wurde dreimal wiederholt und dann wurden 400 ml Methanol zur weiteren Wäsche zugefügt.

Schließlich wurden die gebildeten feinen Silberlaurat-kristalle durch Zentrifugation abgetrennt, wodurch 15 g Silberlaurat erhalten wurden. Dieses Material wird als "Silberlaurat A" bezeichnet.

Darüberhinaus wurde ein weiteres Silberlaurat in völlig der gleichen Weise wie beim vorstehenden Verfahren mit der einzigen Ausnahme hergestellt, daß das Gemisch mit einer Rührgeschwindigkeit von etwa 800 Umdrehungen/Min. anstelle der Behandlung mit Ultraschallwellen kräftig gerührt wurde. Dabei wurden 14,6 g Silberlaurat erhalten, welche als "Silberlaurat B" bezeichnet werden.

Die beiden Arten von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Massen, die aus den folgenden Komponenten entsprechend der folgenden Tabelle III bestanden, wurden mit den Silberlauraten A und B hergestellt und jedes Material

409829/1112



2401159

- 16 -

hiervon auf einen transparenten Polyäthylenterephthalat-filmträger zur Herstellung von zwei Arten von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien aufgetragen.

Tabelle III

Polymerdispersion des Silbersalzes <sup>+</sup>	45 ml
Lösung von 4 g Ammoniumbromid und 0,5 g Quecksilberbromid, gelöst in 100 ml Methanol	0,8 ml
Methanollösung von 0,025 Gew.-% eines Tetrachlortetrabromfluoresceinsäure- farbstoffes	0,6 ml
Phthaladinon (Methylcellosolverlösung mit 5 Gew.-%)	1,2 ml
p-Phenylphenol (Methylcellosolverlösung mit 70 Gew.-%)	8 ml

<sup>+</sup>Herstellung der Silbersalz-Polymerdispersion: 5 g Silbersalz wurden zu 40 ml einer Isopropylalkohollösung, welche 4 g Polyvinylbutyral enthielt, zugesetzt und das Gemisch in einer Kugelmühle während 4 Stunden zur Bildung der Dispersion behandelt.

Das auf diese Weise erhaltene photographische Material wurde unter Anwendung einer Wolframlampe durch ein transparentes Negativoriginal mit Graduierungen belichtet und dann auf 120°C während 5 Sekunden erhitzt, so daß ein positives Bild mit Graduierungen gebildet wurde. Die erhaltenen Werte von  $D_{max}$  sind in der folgenden Tabelle IV enthalten. Außerdem wurde die erforderliche Heizzeit, bis das Auftreten eines Schleiers einer Dichte von 0,08 erfolgte, für jede dieser beiden Arten von photographischen Materialien bestimmt, wenn sie auf 120°C erhitzt wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind gleichfalls in der Tabelle IV enthalten.

409829/1112

2401159

- 17 -

Tabelle IV

	<u>Silberlaurat A</u>	<u>Silberlaurat B</u>
Aufgezogener Silber- gehalt	1,2 g/m <sup>2</sup>	1,3 g/m <sup>2</sup>
Dmax	1,5	0,7
Zeit bis zum Auftreten eines Schleiers einer Dichte von 0,08	30 Sekunden	13 Sekunden

Es ergibt sich aus den in der vorstehenden Tabelle IV enthaltenen Werten, daß der Wert von Dmax/aufgezogener Silbergehalt größer wird und das Auftreten von Schleier unterdrückt wird, wenn das Silberlaurat A verwendet wird.

Beispiel 3

10 g Laurinsäure wurden in 100 ml Isoamylbutyrat bei 60°C gelöst und die erhaltene Lösung auf 40°C eingeregelt. 100 ml destilliertes Wasser von 40°C wurden zugesetzt und die erhaltene Lösung an Ultraschallwellen von 20 KHz und 45 W während 15 Minuten in einer Ultraschallapparatur (UR-150P der Tominaga Manufacturing Co.) zur Herstellung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ausgesetzt.

Dann wurden 8,5 g Silbernitrat in etwa 80 ml destilliertem Wasser gelöst und dann wässriges Ammoniak hierzu zur Bildung eines Silber-Ammoniumkomplexes zugefügt und schließlich wurde destilliertes Wasser zu einem Gesamtvolumen von 100 ml der wässrigen Lösung, eingestellt auf 20°C, zugegeben, welche dann zu der in der vorstehenden Stufe erhaltenen Emulsion unter Rühren zugefügt wurde.

Das Silbersalz wurde abfiltriert und dann wurden 400 ml destilliertes Wasser hierzu zur Wäsche zugefügt.

409829/1112

Diese Wäsche wurde dreimal wiederholt und dann wurden 400 ml Methanol zur weiteren Wäsche zugesetzt.

Schließlich wurden die erhaltenen feinen Silberlauratkristalle durch Zentrifugation abgetrennt, wobei 14,1 g Silberlaurat erhalten wurden. Dieses Material wird als "Silberlaurat C" bezeichnet.

Darüberhinaus wurde ein weiteres Silberlaurat in völlig der gleichen Weise wie vorstehend geschildert hergestellt, wobei jedoch als einzige Ausnahme 100 ml einer wässrigen Lösung mit 1 Gew.-% Cetyl-Pyridiniumbromid (oberflächenaktives Mittel) zu der in Isoamylbutyrat gelösten Laurinsäure anstelle der 100 ml an destilliertem Wasser zugesetzt wurden. Dabei wurden 14,9 g Silberlaurat erhalten, welche als "Silberlaurat D" bezeichnet werden.

Zwei Arten von wärmeentwicklungsfähigen photographischen Massen, die aus den in der vorstehenden Tabelle III aufgeführten Komponenten bestanden, wurden mit den Silberlauraten C und D hergestellt und jedes dieser Materialien wurde auf einen transparenten Polyäthylenterephthalatfilmträger zur Bildung von 2 Arten der wärmeentwicklungsfähigen photographischen Materialien aufgetragen.

Jedes dieser photographischen Materialien wurde unter Anwendung einer Wolframlampe durch ein transparentes Negativoriginal mit Graduierungen belichtet und dann auf 120°C während 5 Sekunden erhitzt, wodurch ein positives Bild mit Graduierungen gebildet wurde. Der Wert  $D_{max}$  betrug 1,2, falls das Silberlaurat C verwendet wurde, während der Wert für  $D_{max}$  0,4 betrug, falls das Silberlaurat D verwendet wurde. Der aufgezoogene Silbergehalt jedes dieser beiden photographischen Materialien war praktisch gleich.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Anwendung eines oberflächenaktiven Mittels gegenüber der vorliegenden Erfindung unterlegen ist, weil das bei dem ersteren Verfahren gebildete Bild einen kleineren Wert von  $D_{max}$ /aufgezogener Silbergehalt hat, als bei dem zweiten Verfahren.

409829/1112

2401159

- 19 -

Im vorstehenden wurde die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist.

409829/1112

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silbercarboxylaten, bei dem eine Lösung einer Carbonsäure gelöst in einem Lösungsmittel, das die Carbonsäure löst, jedoch das Silbercarboxylat und Silbernitrat praktisch nicht löst und in Wasser schwer löslich ist, mit einer wässrigen Lösung eines alkalilöslichen Silberkomplexes vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäurelösung in einer wässrigen Lösung unter Anwendung der Einwirkung von Ultraschallwellen unter Bildung einer die Carbonsäure enthaltenden Emulsion emulgiert wird und dann die wässrige Lösung des alkalilöslichen Silberkomplexes zu der Emulsion zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenz der Ultraschallwellen im Bereich von 10 KHz bis 10 MHz liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenz im Bereich von etwa 15 KHz bis 500 KHz liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie der Ultraschallwellen im Bereich von  $0,05$  bis  $10^4$  W/cm<sup>2</sup> liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie im Bereich von etwa  $0,1$  bis  $10^3$  W/cm<sup>2</sup> liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit mit den Ultraschallwellen im Bereich von etwa 10 Sekunden bis 60 Minuten liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure eine langkettige aliphatische Carbonsäure mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure verwendet wird.

409829/1112

2401159

- 21 -

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Ester von Alkoholen oder Phenolen mit Phosphorsäure, Phthalsäure oder Carbonsäuren, die bei Normaltemperatur flüssig sind, und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatome, die Phenole etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatome, die Carbonsäuren 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatome und die aromatischen Kohlenwasserstoffe etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Tricresylphosphat, Tributylphosphat, Monoctyldibutylphosphat, Dimethylphthalat, Dioctylphthalat, Dimethoxyäthylphthalat, Amylacetat, Isoamylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, Äthylacetat, 2-Äthylbutylacetat, Butylacetat, Propylacetat, Dioctylsebacat, Dibutylsebacat, Diäthylsebacat, Diäthylsuccinat, Äthylformiat, Propylformiat, Butylformiat, Amylformiat, Äthylvalerat, Diäthyltartrat, Methylbutyrat, Äthylbutyrat, Butylbutyrat, Isoamylbutyrat, Toluol und/oder Xylol verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalilöslicher Silberkomplex ein Silber-Ammoniakkomplex verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen Lösung des Silberkomplexes 5 oder mehr beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige Lösung eine wässrige Lösung von Salpetersäure, Perchlorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige Lösung eine wässrige Salpetersäurelösung verwendet wird.

409829/1112

2401159

- 22 -

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen Lösung im Bereich von etwa 0 bis 8 liegt.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen Lösung im Bereich von etwa 0 bis 8 liegt.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis der wässrigen Lösung zu der die Carbonsäure enthaltenden Lösung im Bereich von 1:3 bis 10:1 liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis im Bereich von etwa 1:1 bis 4:1 liegt.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

(1) die Carbonsäure in einem Lösungsmittel, bestehend aus einem Ester eines Alkohols oder eines Phenols mit Phosphorsäure, Phthalsäure oder einer Carbonsäure, die bei Normaltemperatur flüssig sind, und/oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff gelöst wird,

(2) die erhaltene Lösung mit Ultraschallwellen in Gegenwart der wässrigen Lösung behandelt wird,

(3) die wässrige Lösung des Silberkomplexes mit der in der obigen Stufe (2) erhaltenen Lösung vermischt wird,

(4) der Niederschlag des Silbercarboxylats abgetrennt wird,

(5) die wasserlöslichen Rückstände mit Wasser ausgewaschen werden, und

(6) die so erhaltenen gewaschenen Niederschläge mit einem Lösungsmittel gewaschen werden, das mit dem Lösungsmittel der Carbonsäure eine homogene Phase bilden kann und die Carbonsäure lösen kann.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel der Stufe (1) Tricresylphosphat, Tributylphosphat, Monoctyldibutylphosphat, Dimethyl-

409829/1112

2401159

- 23 -

phthalat, Dioctylphthalat, Dimethoxyäthylphthalat, Amylacetat, Isoamylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, Äthylacetat, 2-Äthylbutylacetat, Butylacetat, Propylacetat, Dioctylsebacat, Dibutylsebacat, Diäthylsebacat, Diäthylsuccinat, Äthylformiat, Propylformiat, Butylformiat, Amylformiat, Äthylvalerat, Diäthyltartrat, Methylbutyrat, Äthylbutyrat, Butylbutyrat, Isoamylbutyrat, Toluol und/oder Xylol verwendet wird.

22. Entwicklungsfähiges photographisches Material, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem Träger (1) feine Kristalle eines nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 21 hergestellten Silbercarboxylates, (2) eine katalytische Menge eines lichtempfindlichen Silberhalogenides oder einer Verbindung, die nach Umsetzung mit dem Silbercarboxylat ein lichtempfindliches Silberhalogenid bilden kann, (3) als Reduktionsmittel eine Komponente, die das Silbercarboxylat unter Bildung von Silberbildern bei Erhitzen in Gegenwart eines belichteten Silberhalogenides reduzieren kann und (4) einen Binder aufweist.

409829/1112